

早稲田大学大学院情報生産システム研究科

博士論文概要

論文題目

ナノコンポジット技術による
熱硬化性樹脂の高性能化に関する研究

**Study of Preparation and Properties of
Thermosetting Resin Based Nanocomposites**

申請者

今井 隆浩

Takahiro Imai

情報生産システム工学専攻
エネルギー・材料工学研究

2005 年 12 月

1．背景

光，動力，熱，情報など利用形態が様々で利便性の高い電力は、基幹エネルギーとして我々の生活を支えており、良質で安価な電力の安定的な供給が、日本のような成熟した社会では必要不可欠となっている。このような電力の供給を担う変圧器や開閉装置(スイッチギヤ)などの電力機器では、大電力を経済的に送ること、環境調和や景観保護の観点から、高電圧・大容量化や縮小・小型化が進められてきた。電力機器では優れた絶縁性能を持つ六フッ化硫黄(SF_6)を利用したガス絶縁方式が多く採用されているが、 SF_6 ガスは高い温暖化寄与率を示すことが確認され、1997年に京都で開催された国際会議(COP3)において、温室効果ガス排出削減目標の対象ガスの一つとして加えられている。

このような電力機器の脱 SF_6 ガス化を実現し得る有望な絶縁技術の一つとして、熱硬化性樹脂の一つであるエポキシ樹脂を用いた固体絶縁方式がある。しかしながら、エポキシ樹脂絶縁物の内部に欠陥があると、高電界で発生する劣化現象により絶縁性能や耐用寿命が著しく低下する可能性があり、固体絶縁方式による SF_6 ガス絶縁の代替を広げるためには、より高電圧・高電界で使用可能な劣化耐性の高いエポキシ樹脂の開発が不可欠となっている。

2．目的

本研究は、温室効果ガスである SF_6 ガスを絶縁媒体として使用しない固体体絶縁方式による環境調和型電力機器の実現を目指し、劣化耐性の高いエポキシ樹脂ナノコンポジット絶縁材料を開発することを目的としている。

近年、ポリアミド等の熱可塑性樹脂にナノ粒子を均一分散すること(ナノコンポジット化)で耐熱性や機械的強度などの材料特性を向上できることが報告されており、この技術のエポキシ樹脂に展開することで、目的とする絶縁材料を実現できる可能性がある。

3．研究の内容

3 - 1．エポキシ樹脂のナノコンポジット化

ナノ粒子として層状シリケート化合物を選択して、四級アンモニウムイオンによる有機化処理とエポキシ樹脂中での高剪断混合によりエポキシ樹脂ナノコンポジットを作製できることを見出した。このエポキシ樹脂ナノコンポジット(層状シリケート化合物の充填量は僅か 5wt%である)では、ナノコンポジット化前のエポキシ樹脂(無充填エポキシ樹脂)と比較して、耐熱性が 20%、曲げ強度が 19%、破壊靱性が 60% 向上することを確認した。

また、分子動力学シミュレーションによりエポキシ樹脂のナノコンポジット化工程において、エポキシ樹脂と層状シリケート化合物の高剪断混合が必須であることを証明した。

3 - 2．ナノコンポジット化が誘電・絶縁特性に与える影響

エポキシ樹脂ナノコンポジットの絶縁材料として有効性を調査した。吸収電流，

体積抵抗率，誘電率については、層状シリケート化合物の有機化処理剤の影響を受け、特性が低下する傾向があることを確認したが、実用上問題のない範囲であると考えられる。一方、耐部分放電特性と絶縁破壊特性については、エポキシ樹脂ナノコンポジットは優れた特性を示した。部分放電劣化試験におけるナノコンポジットの劣化深さは、無充填エポキシ樹脂の3分の1程度(1440時間の部分放電劣化後)であった。また、針 - 平板電極による絶縁破壊試験において、連続昇圧試験でのナノコンポジットの絶縁破壊強さは無充填エポキシ樹脂よりも10%高く、一定電圧課電試験においては、室温で無充填エポキシ樹脂の2倍、80 で6倍、145 で70倍以上の絶縁破壊時間を示した。

この絶縁破壊特性の向上を解明するため、針 - 平板電極系での電気トリ-の観察及び内部応力の詳細な調査を実施した結果、エポキシ樹脂ナノコンポジットでは、ナノスケールで分散した層状シリケート化合物により電気トリ-の発生と進展が抑制されること、層状シリケート化合物充填により内部応力が低減されることで、結果的に絶縁破壊特性が向上することを明らかにした。

3 - 3 . ナノ - マイクロ粒子混合充填による低熱膨張率化

エポキシ樹脂ナノコンポジットを電力機器用絶縁材料として実用化するためには、金属導体と同程度の低い熱膨張率を持つことが必要である。この課題を解決するため、ナノ粒子(層状シリケート化合物 1.8wt%)とマイクロ粒子(シリカ粒子 64.4wt%)を混合充填したエポキシ樹脂コンポジット(ナノ - マイクロ粒子混合コンポジット)を作製し、その特性評価を行った。ナノ - マイクロ粒子混合コンポジットは、金属導体として使用されるアルミニウムと同程度の低い熱膨張率を示すことを確認した。また、針 - 平板電極による絶縁破壊試験において、ナノ - マイクロ粒子混合コンポジットは、従来型マイクロ粒子充填エポキシ(マイクロサイズのシリカ粒子を 63.5wt%充填)より7%高い絶縁破壊強さ(連続昇圧試験)、24倍以上の絶縁破壊時間(一定電圧課電試験)を確認した。

更に、粒子分散形態の調査並びに粒子間距離・単位体積当たりの樹脂/粒子界面の面積の算出から、ナノ - マイクロ粒子混合コンポジットでは、従来型マイクロ粒子充填エポキシよりも、粒子が高密度に充填されていることを明らかにした。この高密度充填構造が、絶縁破壊特性の向上に寄与していると考えられる。

3 - 4 . 樹脂/粒子界面がナノコンポジットの特性に与える影響

エポキシ樹脂ナノコンポジットにおける優れた絶縁特性の発現は、ナノ粒子分散による樹脂/粒子界面の増大に起因すると推定されるため、単純な球状のナノシリカ粒子，マイクロシリカ粒子と、樹脂/粒子間に化学結合を形成できるシランカップリング剤を用いて試料を作製し、比較検証により界面の影響を調査した。広大な樹脂/界面をもつナノコンポジットは、無充填エポキシ樹脂やマイクロコンポジットよりも高い吸水率を示した。特に、シラン処理を行っていないナノコンポジットでは、広大な樹脂/粒子界面に吸水された水が溜まるため、吸水前と吸水後における誘電率の差が最も大きくなることが明らかとなった。また、絶縁

破壊特性及び破壊靱性測定において、樹脂/粒子界面のシラン処理をしたナノコンポジットは、無充填エポキシ樹脂、マイクロコンポジットより優れた特性を示すことを確認した。一方、広大な界面を持つナノコンポジットでは、界面状態が材料特性に大きく影響し、シラン処理をしないナノコンポジットでは、絶縁破壊特性や破壊靱性値が低下することを確認した。

この絶縁破壊特性における電気トリの進展、破壊靱性におけるクラックの進展に関してベルト型のモデルを提案し、粒子サイズと樹脂/粒子界面の状態についての考察を行い、ナノ粒子をエポキシ樹脂に分散する場合は、適切な界面処理が必要であることを説明した。

3 - 5 . ナノコンポジット化技術による耐部分放電エナメル線の開発

ナノコンポジット化技術の応用検討の一つとして、耐部分放電エナメル線の開発を行った。インバータによる可変速度駆動モータで問題になっている過大なサージ電圧による損傷を解決するため、絶縁被膜を層状シリケート化合物によりナノコンポジット化したエナメル線の作製と評価を行った。エナメル樹脂としてポリビニルホルマール(PVF)を選択して、層状シリケート化合物の充填量や混合条件がエナメル被膜の可撓性や耐部分放電特性に与える影響を検討した。また、ナノコンポジット化するエナメル樹脂として、ポリビニルホルマール(PVF)、ポリアミドイミド(AI)、ポリエステルイミド(EI)を評価した結果、ポリエステルイミドにおいて、最もナノコンポジット化の効果が現れることを確認した。

これらの知見を基に作製した下層に層状にナノコンポジット化ポリエステルイミド(耐部分放電性被膜)、上層にポリアミドイミド(保護被膜)をコーティングした2層被膜のエナメル線では、従来エナメル線の約15倍の絶縁破壊時間を示し、優れた耐部分放電特性が確認された。更に、耐部分放電性被膜の構造観察から、大きな比表面積と板状の粒子形状を持つ層状シリケート化合物が、部分放電による劣化侵食を隠蔽する方向に緻密に分散するため、耐部分放電特性が大きく向上するメカニズムを推定した。

4 . まとめ

本研究では、環境調和型電力機器を実現可能なナノコンポジット絶縁材料の開発を目的として、その作製及び熱的・機械的特性、絶縁特性の評価を行い、エポキシ樹脂ナノコンポジットが絶縁材料として優れた性能を有していることを明らかにした。本研究で得られた知見は、ナノコンポジット絶縁材料の有効性を実証するものであり、固体絶縁方式による環境調和型電力機器の実現へ向けた第一歩となるものと確信している。